

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-231169

(43)Date of publication of application : 02.09.1998

Int.Cl.

C04B 35/49  
H01L 41/187  
H01L 41/24

(1)Application number : 09-034558

(71)Applicant : MURATA MFG CO LTD

(2)Date of filing : 19.02.1997

(72)Inventor : HORIKAWA KATSUHIRO  
ANDO AKIRA

## 1) PIEZOELECTRIC PORCELAIN COMPOSITION AND PRODUCTION OF PIEZOELECTRIC PORCELAIN

## 1) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable lowering of the sintering temperature without changing characteristics of piezoelectric porcelain material, by calcining a main component containing Pb, Zr, Ti and O and then, adding a specific amount of subsidiary component containing Mo thereto, and pulverizing and baking the mixture.

SOLUTION: Main components comprising Pb3O4, ZrO2, TiO2, Sb2O3, SnO2 and CrO3 as starting materials are subjected to wet mixing and dehydrated and dried and calcined at 800-900°C for 2hr. Then, Mo in an amount of 0.6-5wt.% expressed in terms of MoO3 is added as a subsidiary component thereto. A binder such as polyvinyl alcohol-based binder is added to the mixture and these components are subjected to wet mixing and then, subjected to wet pulverizing to provide fine powder having about 0.6-0.8µm average particle diameter. The fine powder is granulated and subjected to press molding and the resultant molding product is baked at 900-1300°C. The piezoelectric porcelain composition can advantageously be used as a material constituting piezoelectric porcelain layer in a piezoelectric laminate necessary to bake together with an electrode material.

## LEGAL STATUS

Date of request for examination]

05.03.1999

Date of sending the examiner's decision of rejection]

Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
to registration]

Date of final disposal for application]

Patent number]

3211698

Date of registration]

19.07.2001

Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

NOTICES \*

Japanese Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

\*\*\* shows the word which can not be translated.

In the drawings, any words are not translated.

## AIMS

aim(s)]

aim 1] Containing the principal component containing Pb, Zr, Ti, and O, and the accessory constituent containing Mo, said accessory constituent is Mo to said principal component MoO<sub>3</sub> Piezoelectric-ceramics constituent characterized by converting and containing 5.0 or less % of the weight 0.06% of the weight or more.

aim 2] The addition of said accessory constituent to said principal component is MoO<sub>3</sub>. Piezoelectric-ceramics constituent according to claim 1 characterized by converting and being chosen to 2.0 or less % of the weight 0.1% of the weight or more.

aim 3] The porcelain powder of only a principal component is first compounded by carrying out temporary grinding of the principal component containing Pb, Zr, Ti, and O. Subsequently The accessory constituent containing Mo is Mo to said principal component MoO<sub>3</sub> So that it may convert and may contain 5.0 or less % of the weight 0.06% of the weight or more The manufacture approach of piezoelectric ceramics which adds an accessory constituent to the porcelain powder of only said principal component, grinds the obtained mixture, considers as impalpable powder, and is characterized by having each process which calcinates said impalpable powder.

translation done.]

NOTICES \*

The Patent Office is not responsible for any errors caused by the use of this translation.

This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

\*\* shows the word which can not be translated.

In the drawings, any words are not translated.

## TAILED DESCRIPTION

### Tailed Description of the Invention]

01] Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of of the piezoelectric-ceramics constituent piezoelectric ceramics which contain Pb, Zr, Ti, and O especially about the manufacture approach of a piezoelectric-ceramics constituent and piezoelectric ceramics.

02] Description of the Prior Art] As a piezoelectric-ceramics ingredient containing Pb, Zr, Ti, and O, it is  $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ , for example. A two-component system ingredient and  $\text{Pb}(\text{Sb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{O}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ , such as a system ingredient 3 component system ingredients, such as a system ingredient, or the ingredient which added various minute amount additives in such an ingredient system is known.

03] Since these ingredients are excellent in a piezo-electric property and it excels in workability or mass production, the application range, such as a filter, an actuator, a piezoelectric transformer, and a piezo-electric sensor, is various. In recent years, in these application equipments, many things using a piezo-electric layered product are developed. A piezo-electric layered product needs to co-burn a piezoelectric-ceramics ingredient and an electrode material, in order to obtain such a piezo-electric layered product, since it has the laminated structure equipped with the electrode formed between two or more piezoelectric-ceramics layers and these piezoelectric-ceramics layer.

04] however -- the case where expensive ingredients, such as Pt, must be used for the piezoelectric-ceramics ingredient mentioned above, for example, or cheap electrode materials, such as for example, an AgPd electrode, usually used to be used for it as an electrode material used for a piezo-electric layered product since the sintering temperature is 1000-degree-C order and an elevated temperature -- PbO and  $\text{SiO}_2$  etc. -- sintering temperature must be reduced by using sintering acid.

05] Problem(s) to be Solved by the Invention] As mentioned above, the material cost of piezo-electric application equipment becomes high, and using an expensive electrode material does not have it. [ desirable ] PbO and  $\text{SiO}_2$  etc. -- because a piezo-electric property falls when sintering acid is used, it is not desirable. [ on the other hand, ] Moreover, when the piezoelectric-ceramics presentation tends to be optimized or it is going to optimize the addition of the additive for obtaining a piezo-electric property in order to control lowering of such a piezo-electric property for example, the piezoelectric-ceramics ingredient only for piezo-electric layered products must be developed anew, and there is a problem that it is still more disadvantageous in respect of the period for fertilization, cost, etc., for this development.

06] Then, the object of this invention is offering the manufacture approach of of the piezoelectric-ceramics constituent and piezoelectric ceramics to which only that sintering temperature's may be reduced, without changing the state of that property, though the existing piezoelectric-ceramics ingredient, for example, the ingredient under mass production etc., is used.

07] Means for Solving the Problem] The piezoelectric-ceramics constituent concerning this invention contains the principal component which contains Pb, Zr, Ti, and O in order to solve the technical technical problem mentioned above, and the accessory constituent containing Mo, and this accessory constituent is Mo to a principal component  $\text{MoO}_3$  It is characterized by converting and containing 5.0 or less % of the weight 0.06% of the weight or more.

08] The addition of an accessory constituent [ more preferably as opposed to a principal component ] is  $\text{MoO}_3$ . It is converted and is chosen to 2.0 or less % of the weight 0.1% of the weight or more. Moreover, the manufacture approach of the piezoelectric ceramics concerning this invention is characterized by carrying out as follows. That is, the porcelain powder of only a principal component is first compounded by carrying out temporary quenching of the principal

ponent containing Pb, Zr, Ti, and O. Subsequently, the accessory constituent containing Mo is Mo to this principal component MoO<sub>3</sub>. An accessory constituent is added to the porcelain powder of only an above-mentioned principal component so that it may convert and may contain 5.0 or less % of the weight 0.06% of the weight or more. This mixed mixture is ground and it considers as impalpable powder. And this impalpable powder is calcinated.

09]

ample 1] First, they are Pb 3O<sub>4</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Sb 2O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, and CrO<sub>3</sub> as a start raw material for a principal component. It prepared. Subsequently, weighing capacity of the above-mentioned raw material was carried out, and wet blending of each mixture was carried out for 4 to 32 hours, respectively so that the piezoelectric-ceramics constituent A pressed with the following empirical formulas and the piezoelectric-ceramics constituent B might be obtained as a principal component, respectively.

piezoelectric-ceramics constituent A: Pb 1.00(Zr0.52Ti0.48) 3 ;

piezoelectric-ceramics constituent B: Pb1.0 It ranked second {(Sn0.5 Sb0.5) 0.05Zr0.45Ti0.50} O<sub>3</sub> +0.2-% of the weight Cr<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, and the porcelain powder of only a principal component which dehydrates each above-mentioned mixture, respectively, dries, and serves as the above-mentioned piezoelectric-ceramics constituents A and B by carrying temporary quenching for 2 hours at the temperature of 800-900 degrees C was compounded, respectively.

10] Subsequently, MoO<sub>3</sub> as an accessory constituent To the porcelain powder used as the above-mentioned piezoelectric-ceramics constituent A, as shown in the following table 1, as shown in the following table 2, to the porcelain powder used as the piezoelectric-ceramics constituent B, it added in 0.0 - 8.0% of the weight of the range, respectively.

11]

table 1]

| 試料 No. | 主成分       | MoO <sub>3</sub> 含有量<br>(重量%) |
|--------|-----------|-------------------------------|
| A-1 *  | 圧電磁器組成物 A | 0.0                           |
| A-2 *  | 同上        | 0.03                          |
| A-3    | 同上        | 0.06                          |
| A-4    | 同上        | 0.1                           |
| A-5    | 同上        | 0.5                           |
| A-6    | 同上        | 1.0                           |
| A-7    | 同上        | 2.0                           |
| A-8    | 同上        | 5.0                           |
| A-9 *  | 同上        | 8.0                           |

12]

table 2]

| 試料 No. | 主成分       | MoO <sub>3</sub> 含有量<br>(重量%) |
|--------|-----------|-------------------------------|
| B-1 *  | 圧電磁器組成物 B | 0.0                           |
| B-2 *  | 同上        | 0.03                          |
| B-3    | 同上        | 0.06                          |
| B-4    | 同上        | 0.1                           |
| B-5    | 同上        | 0.5                           |
| B-6    | 同上        | 1.0                           |
| B-7    | 同上        | 2.0                           |
| B-8    | 同上        | 5.0                           |
| B-9 *  | 同上        | 8.0                           |

13] In addition, in a table 1, a table 2 and the table 3 mentioned later, a table 4, drawing 1, or drawing 3, the sample which attached \* mark is the example of a comparison of this invention out of range. Subsequently, it is MoO<sub>3</sub> as an accessory constituent to the porcelain powder of a principal component as mentioned above. After adding, wet blending and wet grinding were performed for the polyvinyl alcohol system binder for 2 - 5 % of the weight, in addition 8 to 32 hours, and impalpable powder with a mean particle diameter of 0.6-0.8 micrometers was obtained.

14] It is this impalpable powder After granulation and 1 - 1.5 t/cm<sup>3</sup> Press forming was carried out by the pressure and the disk Plastic solid with a diameter [ of 12mm ] and a thickness of 1.2mm was acquired. This Plastic solid was calcinated at the temperature of 900-1300 degrees C. About each sample after this baking, the bulk density of a sintered compact was first calculated from that volume and weight. The relation of this bulk density and burning temperature is shown in drawing 1 and drawing 2. It is MoO<sub>3</sub> to the piezoelectric-ceramics constituent A as showed drawing 1 in a

e 1 more at the detail. The relation between the burning temperature at the time of calcinating the Plastic solid icated with the various impalpable powder which changed the addition and was obtained, respectively, and bulk sity is shown. Moreover, drawing 2 is MoO<sub>3</sub> to the piezoelectric-ceramics constituent B as shown in a table 2. The tion between the burning temperature at the time of calcinating the Plastic solid fabricated with the various alpable powder which changed the addition and was obtained, respectively, and bulk density is shown.

15] In drawing 1 and drawing 2, it is admitted that the bulk density of each sample is saturated with lifting of ning temperature. In a detail, it is drawing 1 and drawing 2 to MoO<sub>3</sub> more. According to 0.06 % of the weight or e of 5.0 or less % of the weight of samples A-3 thru/or, A-8 and B-3 thru/or B-8 in an addition, it is MoO<sub>3</sub>. It turns that the burning temperature to which bulk density reaches a saturation value, i.e., sintering temperature, is falling 100 degrees C - about 200 degrees C as compared with the additive-free (0.0 % of the weight of additions) sample A- nd B-1. This is MoO<sub>3</sub>. The melting point is about 800 degrees C, and it is MoO<sub>3</sub> before and after this temperature. order to form the liquid phase, it is thought that it is the effectiveness by promoting grain boundary diffusion.

16] In addition, MoO<sub>3</sub> When \*\* added and its addition are less than 0.06 % of the weight, as shown in a sample A-2 B-2, the effectiveness of low-temperature-sintering-izing is dramatically small. On the other hand, MoO<sub>3</sub> If an ition exceeds 5.0 % of the weight, as shown in a sample A-9 and B-9, although the burning temperature to which k density reaches a saturation value falls by about 100 degrees C, since a degree of sintering gets worse remarkably, not desirable.

17] Subsequently, about each sample calcinated with the burning temperature to which bulk density reached the iration value mostly among the disk Plastic solids calcinated with various burning temperature as mentioned above, r forming a thick-film Ag electrode on both the principal plane, in 80-120-degree C insulating oil, 2.0-4.0kV [mm] ct-current electric field were impressed for 15 - 60 minutes, and polarization processing was performed. Then, in 1-200-degree C air, for 30 - 60 minutes, it aged and the sample of the piezoelectric device made into the object was ained.

18] The electromechanical coupling coefficient  $k_p$  of specific-inductive-capacity  $\epsilon_r$  of these piezoelectric ices and a breadth oscillation of a disk and the mechanical quality factor  $Q_{mp}$  of this oscillation were measured with impedance analyzer, respectively. The measurement result is shown in the following table 3 and table 4. Here, a le 3 shows the property about the piezoelectric device obtained with the impalpable powder shown in a table 1, and a le 4 shows the property about the piezoelectric device obtained with the impalpable powder shown in a table 2. reover, burning temperature when the burning temperature carried out about each sample, i.e., bulk density which s mentioned above, reaches a saturation value mostly is also shown in a table 3 and a table 4.

19] table 3]

| 試料No. | 焼成温度<br>(°C) | $\epsilon_r$ | $k_p$<br>(%) | $Q_{mp}$ |
|-------|--------------|--------------|--------------|----------|
| A-1 * | 1200         | 1502         | 45.5         | 115      |
| A-2 * | 1150         | 1535         | 45.7         | 109      |
| A-3   | 1100         | 1522         | 46.0         | 120      |
| A-4   | 1000         | 1558         | 47.2         | 102      |
| A-5   | 1000         | 1512         | 46.3         | 108      |
| A-6   | 1050         | 1497         | 45.0         | 118      |
| A-7   | 1050         | 1463         | 44.3         | 111      |
| A-8   | 1100         | 1407         | 42.6         | 93       |
| A-9 * | 1100         | 1256         | 32.1         | 74       |

20] table 4]

| 試料No. | 焼成温度<br>(°C) | $\epsilon_r$ | $k_p$<br>(%) | $Q_{mp}$ |
|-------|--------------|--------------|--------------|----------|
| B-1 * | 1250         | 1656         | 54.8         | 82       |
| B-2 * | 1200         | 1682         | 55.4         | 79       |
| B-3   | 1150         | 1670         | 55.0         | 76       |
| B-4   | 1100         | 1701         | 55.9         | 73       |
| B-5   | 1100         | 1663         | 54.6         | 80       |
| B-6   | 1100         | 1634         | 53.7         | 87       |
| B-7   | 1100         | 1605         | 52.3         | 85       |
| B-8   | 1150         | 1547         | 48.7         | 71       |
| B-9 * | 1150         | 1386         | 38.6         | 63       |

- 21] A table 3 and a table 4 to MoO<sub>3</sub> It compares with the additive-free sample A-1 and B-1, and is MoO<sub>3</sub>. According to the sample A-3 whose addition is 5.0 or less % of the weight 0.06 % of the weight or more thru/or A-8 and thru/or B-8, although burning temperature is falling by 100-200 degrees C, it turns out that a so big change is not caused at by the piezo-electric property.
- 22] Especially, it is MoO<sub>3</sub>. According to the sample A-4 whose addition is 2.0 or less % of the weight 0.1 % of the weight or more thru/or A-7 and B-4 thru/or B-7, although burning temperature is falling by no less than 150-200 degrees C, change of a piezo-electric property is dramatically small. On the other hand, MoO<sub>3</sub> At 0.06 % of the weight more of samples A-3 it is [ samples ] less than 0.1 % of the weight and, and B-3, an addition is MoO<sub>3</sub>. Although the additive-free sample A-1 and a property almost equivalent to B-1 are acquired, lowering of burning temperature tends to come comparatively small with about 100 degrees C. On the other hand, MoO<sub>3</sub> Although an addition exceeds 2.0 % of the weight and the sample A-8 which is 5.0 or less % of the weight, and B-8 are reducing burning temperature by about 100 degrees C, about property change, it is MoO<sub>3</sub>. There is an inclination for an addition to become a little large % of the weight or more as compared with the sample A-4 which is 2.0 or less % of the weight thru/or A-7 and B-4 thru/or B-7.
- 23] In addition, MoO<sub>3</sub> When \*\* added and its addition are less than 0.06% of the weight of the sample A-2, and B-2, effectiveness of low-temperature-sintering-izing is dramatically small as mentioned above. On the other hand, MoO<sub>3</sub> Although the burning temperature to which bulk density reaches a saturation value as mentioned above the sample A-9 in which an addition exceeds 5.0 % of the weight, and in the case of B-9 falls by about 100 degrees C, since degree of sintering gets worse remarkably, as shown in a table 3 and a table 4 it is not not only desirable, but, it comes comparatively large and is not desirable [ burning temperature / change of a property ].
- 24] As mentioned above, MoO<sub>3</sub> As an addition, 5.0 or less % of the weight 0.06 % of the weight or more is effective, and especially 2.0 or less % of the weight 0.1 % of the weight or more is more desirable.
- 25] [ sample 2] next, MoO<sub>3</sub> which is an accessory constituent there is what kind of difference about the effectiveness and piezo-electric property of low-temperature-sintering-izing by the case (temporary-quenching adding after mixing) where it adds after composition of the piezo electric crystal powder containing Pb, Zr, Ti, and O which are a principal component, and the case (front [ temporary quenching ] addition) where it adds before composition -- that comparison is performed.
- 26] About the sample of the impalpable powder of temporary-quenching adding after mixing, sample No.A-4 of the table 1 of an example 1 were followed. In order to manufacture the impalpable powder of the addition before temporary quenching, on the other hand, Pb 3O<sub>4</sub> and ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> and MoO<sub>3</sub> Weighing capacity is carried out so that it may become the piezoelectric-ceramics constituent of the presentation of a table 1 of sample No.A-4, and the same presentation, and wet blending of the mixture is carried out for 16 hours. Subsequently After dehydrating and drying, temporary quenching was carried out at the temperature of 900 degrees C for 2 hours, further, wet blending and wet grinding were performed for the polyvinyl alcohol system binder for 5 % of the weight, in addition 16 hours, and impalpable powder with a mean particle diameter of about 0.7 micrometers was obtained by it.
- 27] Thus, each process of shaping, baking, piezoelectric-device production, and piezo-electric characterization was carried out by the same approach as an example 1 using the impalpable powder of the obtained temporary-quenching adding after mixing, and the impalpable powder of the addition before temporary quenching. The relation between the burning temperature about each \*\*\*\* of temporary-quenching adding after mixing and the addition before temporary quenching and bulk density is shown in drawing 3 . In addition, the relation between the burning temperature about the sample A-1 of an example 1 and bulk density is also collectively shown in drawing 3 for the comparison.
- 28] Drawing 3 shows that the effectiveness of low-temperature-sintering-izing has a large direction in the case of temporary-quenching adding after mixing compared with the case of the addition before temporary quenching. In addition, it is MoO<sub>3</sub> even if it is the case of the addition before temporary quenching. If compared with the sample A-1 the additive-free example 1, the effectiveness of low-temperature-sintering-izing is fully acquired. Moreover, in drawing 3 , although it turns out with lifting of burning temperature that bulk density is saturated, the piezo-electric property of the piezoelectric device produced using the sintered compact calcinated in this way with the burning temperature to which bulk density reached the saturation value mostly is shown in the following table 5 with the burning temperature.
- 29] [ table 5]

| 試料    | 焼成温度<br>(°C) | $\epsilon_r$ | k p<br>(%) | Q m p |
|-------|--------------|--------------|------------|-------|
| 仮焼後添加 | 1000         | 1558         | 47.2       | 102   |
| 仮焼前添加 | 1050         | 1523         | 46.3       | 108   |

30] Although burning temperature differs a little from a table 5 when the case of temporary-quenching adding after firing is compared with the case of the addition before temporary quenching, about a piezo-electric property, it turns that there is no big difference among both and the value which both can satisfy is shown. Thus, in any [ of temporary-quenching adding after mixing and the addition before temporary quenching ] case, the effectiveness of that low-temperature-sintering-izing is acquired, and a piezo-electric property is also good [ the difference of extent ] so the result shown in drawing 3 and a table 5 may show. However, compared with the case of the addition before temporary quenching, the effectiveness of low-temperature-sintering-izing has a large direction in the case of temporary-quenching adding after mixing, and since it is easier only for sintering temperature to be reduced without losing most of the piezo-electric property, using the existing piezoelectric-ceramics ingredient, for example, the piezoelectric-ceramics ingredient under mass production, moreover, it can be said especially that it is desirable.

31] her Example(s)] At the example mentioned above, it is  $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$  as a principal component. It is  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  to 3 component system ingredient of 2 component ingredients of a system, or  $\text{Pb}(\text{Sb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{O}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$  system. Although the ingredient which carried out minute amount addition was used The piezoelectric-ceramics ingredient which may be used as a principal component in this invention If it is not limited to these presentation systems and Pb, Ti, and O are included what permuted some elements contained in other multicomponent system ingredient and its ingredient by other elements, for example, Sr, Mn, Nb, etc., -- or -- for example, you may be what added other minute amount additives like the oxide of these elements.

32] fect of the Invention] As mentioned above, only that burning temperature can be reduced, without changing most of the property according to the piezoelectric-ceramics constituent concerning this invention, using the existing piezoelectric-ceramics ingredient by carrying out the amount content of specification of the Mo as an accessory constituent so that the examples 1 and 2 mentioned above may show.

33] Therefore, by being able to use advantageously as an ingredient which constitutes the piezoelectric-ceramics layer in a piezo-electric layered product with the need of co-burning with an electrode material, and using the piezoelectric-ceramics constituent concerning this invention in this way, it becomes unnecessary to use ingredients, such as Pt expensive as an electrode material, especially for the piezoelectric-ceramics constituent concerning this invention, but it can use cheap ingredients, such as AgPd, now.

34] Moreover, since according to the manufacture approach of the piezoelectric ceramics concerning this invention an accessory constituent containing Mo is added after temporary quenching of a principal component so that the example 2 mentioned above may show, compared with the case of the addition before temporary quenching, the effectiveness of low-temperature-sintering-izing can be enlarged more. In addition, as mentioned above, even if the piezoelectric ceramics which it is going to obtain using the piezoelectric-ceramics constituent concerning this invention is obtained by the addition before temporary quenching besides in the case of passing through the process which adds an accessory constituent after temporary quenching, they may be obtained by the manufacture approach of further layers.

translation done.]

NOTICES \*

an Patent Office is not responsible for any  
ages caused by the use of this translation.

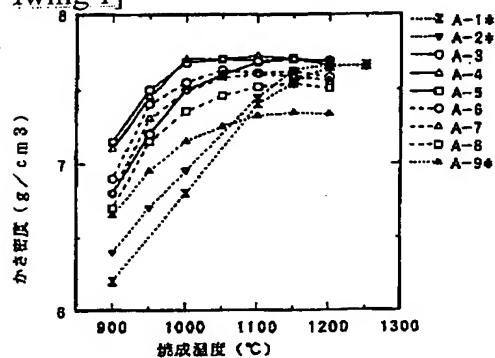
his document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

\*\*\* shows the word which can not be translated.

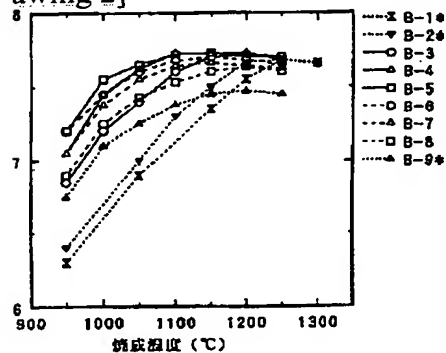
the drawings, any words are not translated.

## AWINGS

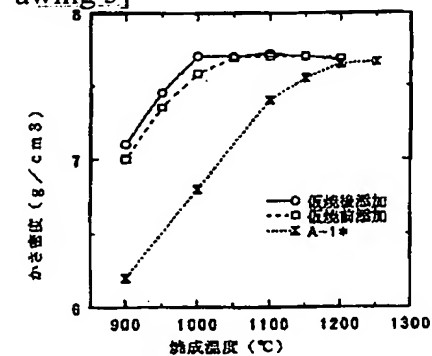
rawing 1]



rawing 2]



rawing 3]



translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-231169

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月2日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 4 B 35/49  
H 0 1 L 41/187  
41/24

識別記号

F I  
C 0 4 B 35/49 A  
H 0 1 L 41/18 1 0 1 D  
41/22 A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-34558  
(22) 出願日 平成9年(1997) 2月19日

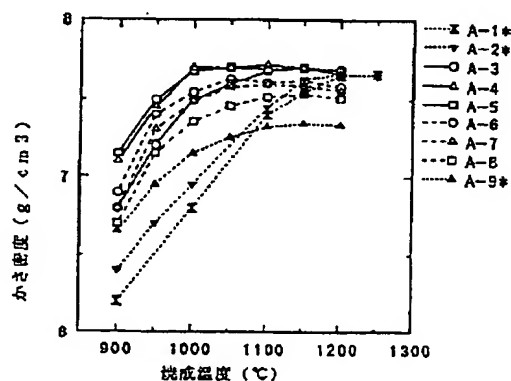
(71) 出願人 000006231  
株式会社村田製作所  
京都府長岡京市天神二丁目26番10号  
(72) 発明者 堀川 勝弘  
京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内  
(72) 発明者 安藤 陽  
京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内  
(74) 代理人 弁理士 小柴 雅昭 (外1名)

(54) 【発明の名称】 圧電磁器組成物および圧電磁器の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 主成分として、Pb、Zr、TiおよびOを含む圧電磁器組成物において、これを焼成して得られた圧電磁器の圧電特性をほとんど変化させることなく、焼結温度のみを低下させることができるようにする。

【解決手段】 副成分として、Moを含有させ、このMoの含有量を、主成分に対して、MoO<sub>3</sub>に換算して0.06重量%以上5.0重量%以下に選ぶ。好ましくは、主成分のみを仮焼した後に副成分を添加し、その後、この混合物を焼成することによって、圧電磁器を得るようにする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Pb、Zr、TiおよびOを含む主成分と、Moを含む副成分とを含有し、前記副成分は、前記主成分に対して、Moを $\text{MoO}_3$ に換算して0.06重量%以上5.0重量%以下含有することを特徴とする、圧電磁器組成物。

【請求項2】 前記主成分に対する前記副成分の添加量は、 $\text{MoO}_3$ に換算して0.1重量%以上2.0重量%以下に選ばれることを特徴とする、請求項1に記載の圧電磁器組成物。

【請求項3】 Pb、Zr、TiおよびOを含む主成分を仮焼することにより、まず主成分のみの磁器粉末を合成し、

次いで、Moを含む副成分が、前記主成分に対して、Moを $\text{MoO}_3$ に換算して0.06重量%以上5.0重量%以下含有するように、前記主成分のみの磁器粉末に副成分を添加し、

得られた混合物を粉砕して微粉末とし、前記微粉末を焼成する、各工程を備えることを特徴とする、圧電磁器の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、圧電磁器組成物および圧電磁器の製造方法に関するもので、特に、Pb、Zr、TiおよびOを含む圧電磁器組成物および圧電磁器の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】Pb、Zr、TiおよびOを含む圧電磁器材料としては、たとえば、 $\text{PbZrO}_3$ — $\text{PbTiO}_3$ 系材料などの2成分系材料や、 $\text{Pb}(\text{Sb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{O}_3$ — $\text{PbZrO}_3$ — $\text{PbTiO}_3$ 系材料などの3成分系材料、あるいはこのような材料系に種々の微量添加物を添加した材料などが知られている。

【0003】これらの材料は、圧電特性に優れ、また、加工性や量産性に優れていることから、フィルタ、アクチュエータ、圧電トランス、圧電センサなど、その応用範囲が多岐にわたっている。近年、これらの応用装置においては、圧電積層体を用いるものが数多く開発されている。圧電積層体は、複数の圧電磁器層とこれら圧電磁器層間に形成される電極とを備える積層構造を有しているため、このような圧電積層体を得るためには、圧電磁器材料と電極材料とを共焼成する必要がある。

【0004】しかしながら、上述した圧電磁器材料は、通常、その焼結温度が1200℃前後と高温のため、圧電積層体に用いる電極材料としては、たとえばPtなどの高価な材料を用いなければならず、あるいは、たとえばAgPd電極などの安価な電極材料を用いようとする場合には、PbOや $\text{SiO}_2$ などの焼結助剤を添加することにより、焼結温度を低下させなければならない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】上述のように、高価な電極材料を用いることは、圧電応用装置の材料費が高くなり、好ましくない。他方、PbOや $\text{SiO}_2$ などの焼結助剤を用いた場合、圧電特性が低下するため、好ましくない。また、このような圧電特性の低下を抑制するために、たとえば、その圧電磁器組成を最適化したり、圧電特性を向上させるための添加物の添加量を最適化したりしようとする場合には、圧電積層体専用の圧電磁器材料を改めて開発しなければならないことになり、この開発のため、さらには量産化のための期間やコストなどの点で不利である、という問題がある。

【0006】そこで、この発明の目的は、既存の圧電磁器材料、たとえば量産中の材料などを用いながらも、その特性をほとんど変化させることなく、その焼結温度のみを低下させ得る、圧電磁器組成物および圧電磁器の製造方法を提供しようとすることである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】この発明に係る圧電磁器組成物は、上述した技術的課題を解決するため、Pb、Zr、TiおよびOを含む主成分と、Moを含む副成分とを含有し、この副成分が、主成分に対して、Moを $\text{MoO}_3$ に換算して0.06重量%以上5.0重量%以下含有することを特徴としている。

【0008】より好ましくは、主成分に対する副成分の添加量は、 $\text{MoO}_3$ に換算して0.1重量%以上2.0重量%以下に選ばれる。また、この発明に係る圧電磁器の製造方法は、次のようにして、実施されることを特徴としている。すなわち、Pb、Zr、TiおよびOを含む主成分を仮焼することにより、まず主成分のみの磁器粉末を合成する。次いで、Moを含む副成分が、この主成分に対して、Moを $\text{MoO}_3$ に換算して0.06重量%以上5.0重量%以下含有するように、上述の主成分のみの磁器粉末に副成分を添加する。この得られた混合物を粉砕して微粉末とする。そして、この微粉末を焼成する。

## 【0009】

【実施例1】まず、主成分のための出発原料として、 $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、および $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を用意した。次いで、主成分として、以下のような組成式で表される圧電磁器組成物Aおよび圧電磁器組成物Bがそれぞれ得られるように、上記原料を秤量し、各混合物をそれぞれ4～32時間湿式混合した。

圧電磁器組成物A： $\text{Pb}_{1.0}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ；

圧電磁器組成物B： $\text{Pb}_{1.0}\{(\text{Sn}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_{0.05}\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.50}\}\text{O}_3 + 0.2\text{重量}\% \text{Cr}_2\text{O}_3$

次いで、上述の各混合物を、それぞれ、脱水、乾燥して、800～900℃の温度で2時間、仮焼することにより、上述の圧電磁器組成物AおよびBとなる、主成分

のみの磁器粉末をそれぞれ合成した。

【0010】次いで、副成分としての $\text{MoO}_3$ を、上述の圧電磁器組成物Aとなる磁器粉末に対しては、以下の表1に示すように、また、圧電磁器組成物Bとなる磁器

粉末に対しては、以下の表2に示すように、それぞれ、0.0～8.0重量%の範囲で添加した。

【0011】

【表1】

| 試料No. | 主成分      | $\text{MoO}_3$ 含有量<br>(重量%) |
|-------|----------|-----------------------------|
| A-1 * | 圧電磁器組成物A | 0.0                         |
| A-2 * | 同上       | 0.03                        |
| A-3   | 同上       | 0.06                        |
| A-4   | 同上       | 0.1                         |
| A-5   | 同上       | 0.5                         |
| A-6   | 同上       | 1.0                         |
| A-7   | 同上       | 2.0                         |
| A-8   | 同上       | 5.0                         |
| A-9 * | 同上       | 8.0                         |

【0012】

【表2】

| 試料No. | 主成分      | $\text{MoO}_3$ 含有量<br>(重量%) |
|-------|----------|-----------------------------|
| B-1 * | 圧電磁器組成物B | 0.0                         |
| B-2 * | 同上       | 0.03                        |
| B-3   | 同上       | 0.06                        |
| B-4   | 同上       | 0.1                         |
| B-5   | 同上       | 0.5                         |
| B-6   | 同上       | 1.0                         |
| B-7   | 同上       | 2.0                         |
| B-8   | 同上       | 5.0                         |
| B-9 * | 同上       | 8.0                         |

【0013】なお、表1および表2、ならびに、後述する表3、表4、図1ないし図3において、\*印を付した試料は、この発明の範囲外の比較例である。次いで、上述のように、主成分の磁器粉末に副成分としての $\text{MoO}_3$ を添加した後、ポリビニルアルコール系バインダを2～5重量%加えて、8～32時間、湿式混合および湿式粉碎を行ない、平均粒径0.6～0.8 $\mu\text{m}$ の微粉末を

得た。  
【0014】この微粉末を、造粒後、1～1.5 t/c $\text{m}^3$ の圧力でプレス成形して、直径12mm、厚み1.2mmの円板成形体を得た。この成形体を、900～1300℃の温度で焼成した。この焼成後の各試料について、まず、焼結体のかさ密度を、その体積と重量とから求めた。このかさ密度と焼成温度との関係が、図1および図2に示されている。より詳細には、図1は、表1に示したような圧電磁器組成物Aに対して $\text{MoO}_3$ の添加量を変えて得られた種々の微粉末をもってそれぞれ成形された成形体を焼成した際の焼成温度とかさ密度との関係を示し、また、図2は、表2に示したような圧電磁器組成物Bに対して $\text{MoO}_3$ の添加量を変えて得られた種々の微粉末をもってそれぞれ成形された成形体を焼成した際の焼成温度とかさ密度との関係を示している。

【0015】図1および図2において、各試料のかさ密度は、焼成温度の上昇に伴って、飽和することが認められる。より詳細には、図1および図2から、 $\text{MoO}_3$ 添加量が0.06重量%以上5.0重量%以下の試料A-3ないしA-8、ならびにB-3ないしB-8によれ

ば、 $\text{MoO}_3$ が無添加（添加量0.0重量%）の試料A-1およびB-1と比較して、かさ密度が飽和値に達する焼成温度、すなわち焼結温度が100℃～200℃程度低下していることがわかる。これは、 $\text{MoO}_3$ の融点が約800℃であり、この温度前後で $\text{MoO}_3$ が液相を形成するため、粒界拡散を促進することによる効果であると考えられる。

【0016】なお、 $\text{MoO}_3$ が添加されるも、その添加量が0.06重量%未満の場合、試料A-2およびB-2からわかるように、低温焼結化の効果が非常に小さい。他方、 $\text{MoO}_3$ 添加量が5.0重量%を超えると、試料A-9およびB-9からわかるように、かさ密度が飽和値に達する焼成温度は、100℃程度低下するが、焼結性が著しく悪化するため好ましくない。

【0017】次いで、前述のようにして種々の焼成温度で焼成した円板成形体のうち、かさ密度がほぼ飽和値に達した焼成温度で焼成した各試料について、その両主面上に、厚膜Ag電極を形成した後、80～120℃の絶縁オイル中で、2.0～4.0kV/mmの直流電界を15～60分間印加して、分極処理を施した。その後、120～200℃の空気中で、30～60分間、エージングして、目的とする圧電素子の試料を得た。

【0018】これら圧電素子の比誘電率 $\epsilon_r$ 、円板の広がり振動の電気機械結合係数 $k_p$ 、および同振動の機械的品質係数 $Q_{mp}$ を、インピーダンスアナライザーでそれぞれ測定した。その測定結果が以下の表3および表4に示されている。ここで、表3は、表1に示した微粉末を

もって得た圧電素子についての特性を示し、表4は、表2に示した微粉末をもって得た圧電素子についての特性を示している。また、表3および表4には、各試料について実施した焼成温度、すなわち前述したようなかさ密

度がほぼ飽和値に達したときの焼成温度も示されている。

【0019】

【表3】

| 試料No. | 焼成温度<br>(℃) | $\epsilon_r$ | k p<br>(%) | Q m p |
|-------|-------------|--------------|------------|-------|
| A-1 * | 1200        | 1502         | 45.5       | 115   |
| A-2 * | 1150        | 1535         | 45.7       | 109   |
| A-3   | 1100        | 1522         | 46.0       | 120   |
| A-4   | 1000        | 1558         | 47.2       | 102   |
| A-5   | 1000        | 1512         | 46.3       | 108   |
| A-6   | 1050        | 1497         | 45.0       | 118   |
| A-7   | 1050        | 1463         | 44.3       | 111   |
| A-8   | 1100        | 1407         | 42.6       | 93    |
| A-9 * | 1100        | 1256         | 32.1       | 74    |

【0020】

【表4】

| 試料No. | 焼成温度<br>(℃) | $\epsilon_r$ | k p<br>(%) | Q m p |
|-------|-------------|--------------|------------|-------|
| B-1 * | 1250        | 1656         | 54.8       | 82    |
| B-2 * | 1200        | 1682         | 55.4       | 79    |
| B-3   | 1150        | 1670         | 55.0       | 76    |
| B-4   | 1100        | 1701         | 56.9       | 73    |
| B-5   | 1100        | 1663         | 54.6       | 80    |
| B-6   | 1100        | 1634         | 53.7       | 87    |
| B-7   | 1100        | 1605         | 52.3       | 85    |
| B-8   | 1150        | 1547         | 48.7       | 71    |
| B-9 * | 1150        | 1386         | 38.6       | 63    |

【0021】表3および表4から、 $\text{MoO}_3$  無添加の試料A-1およびB-1と比較して、 $\text{MoO}_3$  添加量が0.06重量%以上5.0重量%以下である試料A-3ないしA-8、ならびにB-3ないしB-8によれば、焼成温度が100～200℃低下しているにも関わらず、圧電特性にそれほど大きな変化が見られないことがわかる。

【0022】特に、 $\text{MoO}_3$  添加量が0.1重量%以上2.0重量%以下である試料A-4ないしA-7、ならびにB-4ないしB-7によれば、焼成温度が150～200℃でも低下しているにも関わらず、圧電特性の変化は非常に小さい。これに対して、 $\text{MoO}_3$  添加量が0.06重量%以上0.1重量%未満である試料A-3およびB-3では、 $\text{MoO}_3$  無添加の試料A-1およびB-1とほぼ同等の特性が得られるが、焼成温度の低下は100℃程度と比較的小さくなる傾向がある。他方、 $\text{MoO}_3$  添加量が2.0重量%を超え5.0重量%以下である試料A-8およびB-8でも、100℃程度焼成温度を低下させているが、特性変化については、 $\text{MoO}_3$  添加量が0.1重量%以上2.0重量%以下である試料A-4ないしA-7、ならびにB-4ないしB-7と比較すると、やや大きくなる傾向がある。

【0023】なお、 $\text{MoO}_3$  が添加されるも、その添加量が0.06重量%未満の試料A-2およびB-2の場合、前述のように、低温焼結化の効果が非常に小さい。他方、 $\text{MoO}_3$  添加量が5.0重量%を超える試料A-

9およびB-9の場合、前述のように、かさ密度が飽和値に達する焼成温度は、100℃程度低下するものの、焼結性が著しく悪化するため好ましくないばかりでなく、表3および表4からわかるように、特性の変化も比較的大きくなり好ましくない。

【0024】以上より、 $\text{MoO}_3$  添加量としては、0.06重量%以上5.0重量%以下が効果的であり、特に0.1重量%以上2.0重量%以下がより好ましい。

【0025】

【実施例2】次に、副成分である $\text{MoO}_3$  を、主成分であるPb、Zr、TiおよびOを含む圧電体粉末の合成後に添加する場合（仮焼後添加）と、合成前に添加する場合（仮焼前添加）とで、低温焼結化の効果および圧電特性に関して、どのような差異があるのかの比較を行った。

【0026】仮焼後添加の微粉末の試料については、実施例1の表1の試料No. A-4に従った。他方、仮焼前添加の微粉末を製造するため、 $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、および $\text{MoO}_3$  を、表1の試料No. A-4の組成と同様の組成の圧電磁器組成物となるように秤量し、その混合物を16時間湿式混合し、次いで、脱水、乾燥した後、900℃の温度で2時間仮焼し、さらに、ポリビニルアルコール系バインダを5重量%加えて、16時間湿式混合および湿式粉碎を行ない、それによって、平均粒径約0.7μmの微粉末を得た。

【0027】このようにして得られた仮焼後添加の微粉

30

40

50

末と仮焼前添加の微粉末とを用いて、実施例1と同様の方法にて、成形、焼成、圧電素子作製、および圧電特性評価の各工程を実施した。仮焼後添加および仮焼前添加の各場合についての焼成温度とかさ密度との関係を、図3に示している。なお、図3には、比較のため、実施例1の試料A-1についての焼成温度とかさ密度との関係も併せて示されている。

【0028】図3から、仮焼後添加の場合の方が、仮焼前添加の場合に比べて、低温焼結化の効果が大きいことがわかる。なお、仮焼前添加の場合であっても、MoO

3 無添加の実施例1の試料A-1に比べれば、低温焼結化の効果が十分に得られている。また、図3において、焼成温度の上昇に伴って、かさ密度が飽和することがわかるが、このように、かさ密度がほぼ飽和値に達した焼成温度で焼成した焼結体を用いて作製した圧電素子の圧電特性を、その焼成温度とともに、以下の表5に示している。

【0029】

【表5】

| 試料    | 焼成温度<br>(℃) | $\epsilon_r$ | $k_p$<br>(%) | $Q_{mp}$ |
|-------|-------------|--------------|--------------|----------|
| 仮焼後添加 | 1000        | 1558         | 47.2         | 102      |
| 仮焼前添加 | 1050        | 1623         | 46.3         | 108      |

【0030】表5から、仮焼後添加の場合と仮焼前添加の場合とを比較したとき、焼成温度が若干異なるものの、圧電特性については、両者間で大きな差がなく、両者とも満足できる値を示していることがわかる。このように、図3および表5に示した結果からわかるように、仮焼後添加および仮焼前添加のいずれの場合でも、程度の差こそあれ、低温焼結化の効果が得られ、また、圧電特性も良好である。しかしながら、仮焼後添加の場合の方が、仮焼前添加の場合に比べて、低温焼結化の効果が大きく、しかも、既存の圧電磁器材料、たとえば量産中の圧電磁器材料を用いながら、その圧電特性をほとんど変化させることなく、焼結温度のみを低下させ得ることがより容易であるため、特に好ましいと言える。

【0031】

【他の実施例】上述した実施例では、主成分として、 $PbZrO_3 - PbTiO_3$ 系の2成分材料、あるいは、 $Pb(Sb_{0.5}Sn_{0.5})O_3 - PbZrO_3 - PbTiO_3$ 系の3成分系材料に $Cr_2O_3$ を微量添加した材料を用いたが、この発明において主成分として用いられ得る圧電磁器材料は、これらの組成系に限定されるものではなく、Pb、Zr、TiおよびOを含むものであれば、他の多成分系材料や、その材料に含まれる元素の一部を、他の元素、たとえばSr、Mn、Nbなどで置換したものや、あるいは、たとえばこれらの元素の酸化物のような他の微量添加物を添加したものなどであってもよい。

【0032】

【発明の効果】以上のように、この発明に係る圧電磁器組成物によれば、上述した実施例1および2からわかるように、副成分としてMoを特定量含有させることにより、既存の圧電磁器材料を用いながら、その特性をほと

んど変化させることなく、その焼成温度のみを低下させることができる。

【0033】したがって、この発明に係る圧電磁器組成物は、特に、電極材料と共焼成する必要がある圧電積層体における圧電磁器層を構成する材料として有利に用いることができ、このように、この発明に係る圧電磁器組成物を用いることにより、電極材料として高価なたとえばPtなどの材料を用いる必要がなくなり、たとえばAgPdなどの安価な材料を用いることができるようになる。

【0034】また、この発明に係る圧電磁器の製造方法によれば、上述した実施例2からわかるように、Moを含む副成分の添加を主成分の仮焼後に行なうので、仮焼前添加の場合に比べて、低温焼結化の効果をより大きくすることができる。なお、この発明に係る圧電磁器組成物を用いて得ようとする圧電磁器は、上述したように副成分を仮焼後に添加する工程を経る場合の他、仮焼前添加により得られても、さらには、他の製造方法によって得られてもよい。

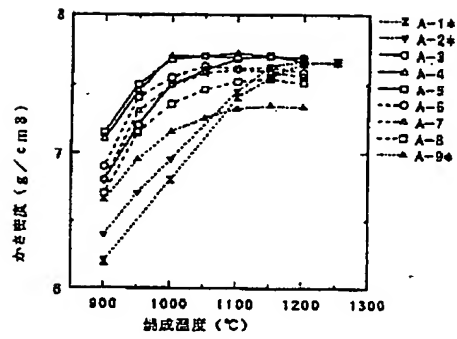
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1における表1に示された試料A-1ないしA-9を用いて得られた焼結体の焼成温度とかさ密度との関係を示す図である。

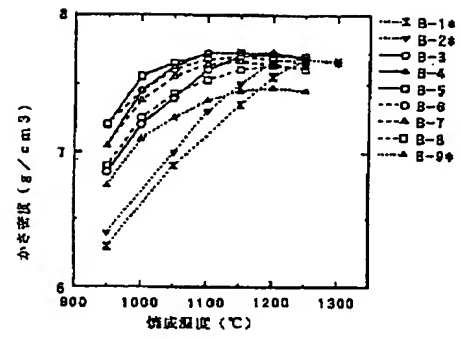
【図2】実施例1における表2に示された試料B-1ないしB-9を用いて得られた焼結体の焼成温度とかさ密度との関係を示す図である。

【図3】実施例1における表1に示された試料A-4の組成に関して、 $MoO_3$ を主成分の仮焼後に添加した場合と仮焼前に添加した場合との各々において得られた焼結体の焼成温度とかさ密度との関係を示す図である。

【図1】



【図2】



【図3】

